

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-79050

⑬ Int. Cl.⁵
G 03 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月19日

7265-2H G 03 G 9/08 3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 静電画像用トナー

⑯ 特 願 昭63-230537

⑰ 出 願 昭63(1988)9月14日

⑱ 発 明 者 松 村 明 大阪府吹田市檜切山21 D-215

⑲ 発 明 者 青 木 祥 二 大阪府吹田市津雲台2-1

⑳ 発 明 者 岳 杜 夫 東京都葛飾区新宿6-1-1 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

㉑ 発 明 者 金 原 秀 憲 東京都葛飾区新宿6-1-1 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

㉒ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区野崎町9番6号

㉓ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

明 細 書

1. 発明の名称

静電画像用トナー

2. 特許請求の範囲

1. 静電画像を現像するために使用するアクリル系樹脂をバインダー樹脂成分とするトナーにおいて、該樹脂としてカルボキシル基及び／又はグリシジル基を含有し、かつガラス転移温度が30～75℃であるアクリル系樹脂100重量部当たり、(a).分子中にシアナト基を2個以上含有する多官能性シアン酸エステル或は該シアン酸エステルプレポリマー0.5～10重量部及び(b). (a)の硬化触媒を配合してなるアクリル系樹脂組成物を用いることを特徴とする静電画像用トナー。

2. アクリル系樹脂が酸価2～50 KOHmg/gである請求項1記載の静電画像用トナー。

3. アクリル系樹脂がグリシジル基当量1000～2000である請求項1記載の静電画像用トナー。

4. アクリル系樹脂組成物が温度100～200℃で混合することにより製造されたものである請求項1記載の静電画像用トナー。

5. (a)の硬化触媒(b)が有機金属化合物である請求項1記載の静電画像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真法、静電写真法、静電記録法等において形成する静電画像を現像するために使用するトナーに関するものである。

[従来の技術]

一般に静電画像は着色粉体であるトナーにより現像されてトナー像とされ、このトナー像がそのまま或は転写紙などに転写された上で定着される。

このトナーは、通常バインダー成分としての重合体、カーボンブラックその他の着色剤及び荷電制御剤等を主剤とする成分から構成される成分を熔融混合して調製される。

該トナーの性能はバインダー成分に大きく影響される

ことは良く知られているところであるが、トナー物性として最も重要な要素といわれている低温定着性やオフセット現象の発生防止のいずれの性能をも満足するトナーは未だ存在しないのが実情である。

〔発明が解決しようとする課題〕

低温定着性は画像形成の効率面で不可欠の性能であり、一方オフセット現象の発生、即ち、トナー成分の一部が通常用いる定着用熱ローラーに転写してその後供給されてくる転写用紙の表面を汚したり、更に熱ローラーに押圧されている圧接ローラーに移転して転写用紙の裏面を汚したりするという現象も防止しなければならないのである。

本来定着性とオフセット防止性は相反する要求物性であるが、低温定着性を保ちつつ、オフセット現象の発生を防止することはトナーの実用化に当たっては是非共解決しなければならない課題である。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らはかかる課題を解決すべく鋭意検討の結果、カルボキシ基及び／又はグリシジル基を含有し、かつガラス転移温度が30～75℃であるアクリル系樹脂1

より、好適に製造されるものである。

以下、本発明の構成について説明する。

本発明で用いるアクリル系樹脂とはアクリル酸又はメタクリル酸（以下まとめて（メタ）アクリル酸という）のアルキルエステル、例えばメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、ラウリルエステル、ステアリルエステル等の各エステルと（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸及び／又は（メタ）アクリル酸グリシジルエステルを共重合したものである。本発明では必要に応じてこれら以外の共重合可能なモノマー、例えば（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸アルキレングリコレート、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、ジアルキルアミノ（メタ）アクリレート、スチレン、酢酸ビニル等のビニルエステル等を更に共重合させることも出来る。アクリル系樹脂を製造するには特別の制限はなく、公知の任意の手段が採用され得る。

通常は酢酸メチル、アセトン、ベンゼン、キシエン、トルエン等の溶媒を用い、ラジカル触媒の存在下で溶媒

00重量部当たり、(a)、分子中にシアナト基を2個以上含有する多官能性シアン酸エステル或は該シアン酸エステルプレポリマー0.5～10重量部及び(b)、(a)の硬化触媒を配合してなるアクリル系樹脂組成物をバインダーとして用いることにより目的とする静電画像用トナーが得られることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は静電画像を現像するために使用するアクリル系樹脂をバインダー樹脂成分とするトナーにおいて、該樹脂としてカルボキシ基及び／又はグリシジル基を含有し、かつガラス転移温度が30～75℃であるアクリル系樹脂100重量部当たり、(a)、分子中にシアナト基を2個以上含有する多官能性シアン酸エステル或は該シアン酸エステルプレポリマー0.5～10重量部及び(b)、(a)の硬化触媒を配合してなるアクリル系樹脂組成物を用いることを特徴とする静電画像用トナーであり、該アクリル系樹脂が酸価2～50KOHg/g、グリシジル基当量1000～20000であること、該アクリル系樹脂組成物が温度100～200℃で混合することにより製造されたものであること、該(a)の硬化触媒(b)が有機金属化合物から選択されたものであること等に

重合を行い、得られた反応液から残モノマー、溶媒を除去してトナー用樹脂を得る。

該アクリル系樹脂の酸価は2～50KOHg/g好ましくは5～30KOHg/g、グリシジル基当量は1000～20000好ましくは1200～8000、かつガラス転移温度は30～75℃、好ましくは45～70℃、更に重量平均分子量が20000～100000程度が有利に用いられる。

上記アクリル系樹脂に配合する本発明の(a)成分である分子中にシアナト基(-OCN)を2個以上含有する多官能性シアン酸エステル或は該シアン酸エステルプレポリマーとして好適なものは、

一般式(1): $R(OCN)_n \cdots \cdots (1)$

(式中のnは2以上、通常5以下の整数であり、Rは複素環を含んでいてもよい芳香族の有機基であって、上記シアナト基は該有機基の芳香環に結合しているもの)で表される化合物である。具体的に例示すれば1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-ト

特開平2-79050 (3)

リシアナトナフタレン、4,4-ジシアナトビフェニル、ビス(4-ジシアナトフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-ジシアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ジシアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ジシアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ジシアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ジシアナトフェニル)エーテル、ビス(4-ジシアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-ジシアナトフェニル)スルホン、トリス(4-ジシアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-ジシアナトフェニル)ホスフェート、ノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られる多官能性のノボラックシアネート(USP-4P022P755; 3,448,079)、末端-OH基含有のポリカーボネートオリゴマーとハロゲン化シアンとの反応により得られる多官能性のポリカーボネートシアネート(USP-4,026,913; DE-2,611,796)、及びヒドロキシベンザルアルデヒド類とアルキル置換ビリジン類とを反応させてなるポリ-ヒドロキシースチリル-ビリジンなどとハロゲン化シアンとを反応させて得ら

れるスチリル-ビリジン-シアネートなど(USP-4,578,439)などである。これらのほかにUSP-3,553,244; 3,755,402; 3,740,348; 3,595,900; 3,694,410; 4,166,946; BP-1,305,967; 1,060,933; DE-1,190,184; 1,195,764などに記載のシアン酸エステルも用いる。

又、上述し多官能性シアン酸エステルを硫酸、ルイス酸、炭酸ナトリウム或は塩化リチウム等の塩類、トリブチルホスフィン等のリン酸エステル類などの存在下に重合させて得られるプレポリマーとして、更に多官能性アミン類とのプレポリマーとしても用いることができる。

本発明において上記(a)成分の配合量は、アクリル系樹脂100重量部に対して0.5~10重量部、好ましくは1.0~5重量部、特に1.0~2.5重量部である。配合量が0.5重量部未満では本発明の効果が得難く、一方10重量部を超えて配合すると流動開始温度が高くなる等の過剰の架橋反応が起こるので好ましくない。

又、本発明の(a)成分の触媒とは、通常、(a)成分の硬化を促進する目的として公知である触媒が使用できるものである。

このような化合物としては、過酸化ベンゾイル、ラウ

ロイルパーオキサイド、カプリルパーオキサイド、バラクロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルジパーフタレート等で例示される有機過氧化物; アゾビスニトリル等のアゾ化合物; 2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-プロピル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-グアナミノエチル-2-メチルイミダゾールで例示されるイミダゾール類、更には、これらのイミダゾール類へのカルボン酸もしくはその無水物類の付加体など; N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルトルイジン、N,N-ジメチル-p-アニシジン、p-ハロゲン-N,N-ジメチルアニリン、2-N-エチルアニリノエタノール、トリ-n-ブチルアミン、ビリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、N-メチルピペリジンなどの第3級アミン類; フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、フロログリシンなどのフェノール類; ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オレイン酸錫、ラウリル第一錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルアセトン鉄などの有機金属塩; これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノール、などの水酸基含有化合物に溶解してなるもの; SnCl_4 、 ZnCl_2 、 AlCl_3 などの無機金属塩; ジブチル錫オキシライド、ジオクチル錫オキシライド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキシライドなどの有機錫化合物; 無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ラウリル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水ピロメリット酸などの酸無水物等が挙げられる。これら触媒の中で有機金属塩やジブチル錫オキシライド、ジオクチル錫オキシライド、モ

ール、トリ-n-ブチルアミン、ビリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、N-メチルピペリジンなどの第3級アミン類; フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、フロログリシンなどのフェノール類; ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オレイン酸錫、ラウリル第一錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルアセトン鉄などの有機金属塩; これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノール、などの水酸基含有化合物に溶解してなるもの; SnCl_4 、 ZnCl_2 、 AlCl_3 などの無機金属塩; ジブチル錫オキシライド、ジオクチル錫オキシライド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキシライドなどの有機錫化合物; 無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ラウリル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水ピロメリット酸などの酸無水物等が挙げられる。これら触媒の中で有機金属塩やジブチル錫オキシライド、ジオクチル錫オキシライド、モ

特開平2-79050 (4)

他のアルキル錫、アルキル錫オキシドなどの有機錫化合物が特に好適である。

又、触媒の使用量は一般的な意味での触媒量の範囲で充分であり、例えば(a)成分に対して10wt%以下、通常、数%程度の量で使用される。

本発明のトナーを調製するにあたっては、上記のアクリル系樹脂組成物、着色剤、必要に応じて荷電制御剤等を熔融混合すること；アクリル系樹脂組成物に代えて、アクリル系樹脂、(a)成分、(b)成分を着色剤、必要に応じて荷電制御剤等を熔融混合すること；アクリル系樹脂に(a)成分と(b)成分とを多量に配合した所謂マスターバッチを製造し、これとアクリル系樹脂、着色剤、必要に応じて荷電制御剤等を熔融混合することなどによる。また、配合には、押出機、加圧型ニーダー、2本ロール等の機器を用い、熔融温度120～180℃、熔融時間30秒～5分程度で実施するのが好ましい。

ここに着色剤としてはカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロ-

シアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ラシブブラック、コーズベンガラなどが挙げられる。

本発明のトナー調製時には更に必要であれば、本発明の主要成分であるアクリル系樹脂以外のバインダー用樹脂類やポリオレフィンワックスその他のワックス類などの公知の助剤を添加できる。

尚、トナーの調製にあたって、フタロシアニンブルーなどの金属が配位した化合物を使用する場合には(a)成分とこれら着色剤とが反応して脱色反応等がおこる場合があるので、(a)成分は予めアクリル系樹脂と配合された組成物やマスターバッチなどの方法を用いることが好ましい。

〔実施例〕

以下、実施例等により本発明を説明する。尚、実施例等中の部、%は特に断らない限り重量基準である。

実施例1

アクリル系樹脂の製造

攪拌機、温度計、コンデンサーを付設した四つ口フラスコに、キシレン450gを仕込み90℃に昇温した後、メタクリル酸メチル320g、メタクリル酸n-ブチル

130g、メタクリル酸グリシジル50gとベンゾイルパーオキシドのキシレン溶液5g(20%濃度)を滴下した。2時間毎に上記と同一のベンゾイルパーオキシド溶液5gを追加し、約13時間反応した。常法に従って反応液から溶剤、残モノマーを除去し、ガラス転移温度(パーキンソンエルマー社製DSC7型で測定、以下同様)72℃、グリシジル当量1800、120℃における熔融粘度(島津製作所製フローテスターCFT-500で測定、測定条件：オリフィス径1mm、オリフィス長10mm、荷重30kg、以下同様)16000ポイズのグリシジル基含有アクリル系樹脂を得た。

トナーの製造

上記アクリル系樹脂88部、カーボンブラック44(三菱化成(株)製)9部、ポントロンS-34(オリエント化学工業(株)製)1部、ビスコール550P(三洋化成工業(株)製)2部及び2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン2部を粉末混合し、二軸押出機PCM-30(池貝鉄鋼社製)を用いて、第1シリンダー60℃、第2,3シリンダー及びシリンダーヘッド140℃、シャフト回転数100r.p.m.、供給速度2

0.0g/分で連続押出した。

得られた押出物を1mmの篩を通過する程度に粉碎した後、ジェットミル(日本ニューマチック社製)で微粉砕し、気流型分級機で分級を行ってトナーを得た。

トナーの物性

このトナーは140℃での熔融粘度が 6.5×10^4 ポイズ、帯電量は $-15 \mu\text{c/g}$ 、数平均粒子径が $10.5 \mu\text{m}$ であった。

尚、帯電量の測定は、鉄粉(日本鉄粉社製、TEFV200/300)95部とトナー5部をロータリーミキサーで10分攪拌した後、東芝社製のブローオフ型帯電測定機で測定した。

また、平均粒子径はコールターエレクトロニクス社製のコールターマルチサイザーで測定した。

画像テスト

トナー5部と鉄粉TEFV150/250(日本鉄粉社製)95部との混合物を用いて電子写真複写機DC-162(三田工業社製)にて普通紙に画像を転写させ、未定着の状態で取り出してテフロンコートした熱ロールとゴムライニングしたバックアップロールとの間を

400mm/秒の速度で通過させた画像を定着させた。

熱ロールの温度を180~220℃まで変化させたが熱ロールへのトナーの付着は全くなく、又、画像の常態濃度をメンディングテープNO 810（住友スリーエム社製）を用いて、更に濃度保持率をマクベス濃度計（マクベス社製）を用いてそれぞれ測定したところ、いずれも85%以上を示し十分に定着が行われていた。

対照例1

実施例1において、2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパンの使用を省略した以外は同様の試験をした。

トナーの120℃での熔融粘度は 2×10^{-4} ポイズ、帯電量は $-16 \mu\text{C/g}$ 、数平均粒子径が $9.3 \mu\text{m}$ であった。

画像テストの結果、熱ロール温度180℃、190℃、200℃、210℃、220℃のいずれにおいてもロールにトナーが付着しオフセットの発生が認められ鮮明な画像は得られなかった。

実施例2

アクリル系樹脂の製造

実施例2において、1,4-ジシアナトベンゼンの使用を省略した以外は同様の試験をした。

トナーの120℃での熔融粘度は 1.5×10^{-4} ポイズ、帯電量は $-19 \mu\text{C/g}$ 、数平均粒子径が $10.6 \mu\text{m}$ であった。

画像テストの結果、熱ロール温度180℃、190℃、200℃、210℃、220℃のいずれにおいてもロールにトナーが付着しオフセットの発生が認められ鮮明な画像は得られなかった。

実施例3

アクリル系樹脂の製造

スチレン 155g、メタクリル酸メチル 220g、アクリル酸2-エチルヘキシル 100g、メタクリル酸25g、トルエン 400g、イソプロピルアルコール 100gを用い実施例1に準じて、ガラス転移温度62℃、酸価27.5 KOHmg/g、120℃における熔融粘度21000ポイズのカルボキシル基含有アクリル系樹脂を得た。

トナーの製造

2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン 2部

メタクリル酸メチル 330g、メタクリル酸n-ブチル 160g、メタクリル酸グリシジル 10gを用いた以外は実施例1と同一の方法にて、ガラス転移温度71℃、グリシジル基当量7000、120℃における熔融粘度12000ポイズのグリシジル基含有アクリル系重合体を得た。

トナーの製造

2,2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン 2部に代えて、1,4-ジシアナトベンゼン 4部及び2-フェニルイミダゾール 0.1部を使用する他は実施例1と同様の方法でトナーを得た。

トナーの物性

このトナーは140℃での熔融粘度が 4×10^{-4} ポイズ、帯電量は $-18 \mu\text{C/g}$ 、数平均粒子径が $11.0 \mu\text{m}$ であった。

画像テスト

実施例1と同様の試験をしたところ、熱ロールへのトナーの付着は全くなく、又、メンディングテープを用いた濃度保持率の測定では85%以上であった。

対照例2

に代えて、1,3,5-トリシアナトベンゼン 2部及びジブチルスズオキシド 0.1部を使用する他は実施例1と同様の方法でトナーを得た。

トナーの物性

このトナーは140℃での熔融粘度が 7×10^{-4} ポイズ、帯電量は $-18 \mu\text{C/g}$ 、数平均粒子径が $10.5 \mu\text{m}$ であった。

画像テスト

実施例1と同様の試験をしたところ、熱ロールへのトナーの付着は全くなく、又、メンディングテープを用いた濃度保持率の測定では85%以上であった。

対照例3

実施例3において、1,3,5-トリシアナトベンゼンの使用を省略した以外は同様の試験をした。

トナーの120℃での熔融粘度は 5×10^{-4} ポイズ、帯電量は $-18 \mu\text{C/g}$ 、数平均粒子径が $10.0 \mu\text{m}$ であった。

画像テストの結果、熱ロール温度180℃、190℃、200℃、210℃、220℃のいずれにおいてもロールにトナーが付着しオフセットの発生が認められ鮮明な

特開平2-79050 (6)

画像は得られなかった。

実施例4

アクリル系樹脂の製造

スチレン160g、メタクリル酸メチル230g、アクリル酸2-エチルヘキシル105g、メタクリル酸5gを用いた以外は実施例3に準じて、ガラス転移温度46℃、酸価6.3 KOH/g、120℃における熔融粘度19000ポイズのカルボキシル基含有アクリル系樹脂を得た。
トナーの製造

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン 2部
に代えて、4,4'-ジシアナトビフェニル 4部を使用
する他は実施例1と同様の方法でトナーを得た。

トナーの物性

このトナーは140℃での熔融粘度が 4.5×10^4 ポイズ、帯電量は $-16 \mu\text{c/g}$ 、数平均粒子径が $10.6 \mu\text{m}$ であった。

画像テスト

実施例1と同様の試験をしたところ、熱ロールへのトナーの付着は全くなく、又、メンディングテープを用いた濃度保持率の測定では85%以上であった。

対照例4

実施例4において、4,4'-ジシアナトビフェニルの

使用を省略した以外は同様の試験をした。

トナーの120℃での熔融粘度は 2×10^4 ポイズ、帯電量は $-18 \mu\text{c/g}$ 、数平均粒子径が $10.4 \mu\text{m}$ であった。

画像テストの結果、熱ロール温度180℃、190℃、200℃、210℃、220℃のいずれにおいてもロールにトナーが付着しオフセットの発生が認められ鮮明な画像は得られなかった。

[発明の作用及び効果]

本発明のトナーは、バインダー樹脂とするアクリル系樹脂の部分架橋網状化を多官能モノマーを使用することなく、単にトナー調製時の混合操作により達成できるものであることから、制御が困難な重合操作が不要となる。この結果、安価なアクリル系樹脂を使用することが可能となるものである。

また、得られたトナーは低温定着性を有すると共に、オフセット現象も全く発生しないので実用上の価値の高いものである。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社
三菱瓦斯化学株式会社